PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-308567

(43) Date of publication of application: 17.11.1998

(51)Int.CI.

H05K 1/03 B29C 45/14 CO8L 77/00 H₀5K H05K HO5K 3/38 // C08L 81/02

(21)Application number: 09-175352

(71)Applicant: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

RYODEN KASEI CO LTD

(22)Date of filing:

08.05.1997

(72)Inventor: SONODA SHINJI

SEKI TAKAHIRO

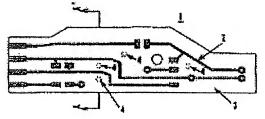
HIYOUGATANI TERUKI

(54) PRODUCTION OF ELECTRIC CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an electric circuit board having required rigidity, heat resistance, solder resistance and coefficient of thermal expansion by employing an easy plating resin having a composition of the mixture of polyphenylene sulfide resin and polyester resin, an inorganic fiber and an inorganic filler subjected to palladium chloride treatment.

SOLUTION: The circuit part 2 of a circuit board 1 is one surface exposed part of predetermined type composed of an easy plating resin material and an electric circuit is formed thereat by plating. The easy plating resin is a composition of a mixture of polyphenylene sulfide resin and polyester resin, an inorganic fiber and an inorganic filler subjected to palladium chloride treatment. The composition is excellent in mechanical properties, e.g. tensile strength and bending strength, heat resistance and adhesion to plating. More specifically, a drawback inherent to PPS resin, i.e., insufficient softness of plating, is improved by mixing an inorganic filler subjected to palladium chloride treatment and adhesion to plating is also enhanced.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 6] The manufacturing method according to claim 1 or 3 with which the etching process of the portion equivalent to a pattern of an electric circuit of a molded body surface is carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the electric circuit board which patternizes a conducting circuit directly to a molded body surface. It is related with the manufacturing method of the electric circuit board which could fabricate precisely the circuit narrow line part of the molded body surface, and was excellent in the plating adhesive property in the circuit corresponding part of a molded body surface in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]It is required that a precise pattern should be formed in the circuit of an electric circuit board, and it should have the smooth surface. That is, it is required for plating of a circuit part to have a smooth result and strong plating adhesion strength. Conventionally, since plating adhesion acceleration treatment is difficult for the crystalline thermoplastics which cannot be easily invaded by acid and the alkali solvent, use to the circuit part to plate has been made difficult. For example, crystalline thermoplastics of JP,S63-50482,A is unsuitable as a material which does not receive influence on parenchyma even if it carries out adhesion acceleration treatment, but remains in adhesion plating in the hydrophobic state with tolerance, and is equivalent to a circuit part. However, it is indicated that formless thermoplastics is suitable as a material which is equivalent to a circuit part since it becomes hydrophilic nature by adhesion acceleration treatment and comes to be rich in compatibility with nonelectrolytic plating. For this reason, even if it performs nonelectrolytic plating to crystalline thermoplastics, it has problems, like that adhesive strength and surface smoothness run short and cost is high. Although it is thought that the material price of PPS (polyphenylene sulfide) is comparatively cheap, and it is useful as a material which is equivalent to a circuit part since it excels in heat resistance, dimensional stability, etc., since plating adhesion treatment is difficult, it has not come to be put in practical use. For example, although JP,H1-136394,A mentions PPS as one of the ******* thermoplastics materials, since plating adhesion treatment is difficult, concrete explanation is not made at all. Although JP,H1-184983,A mentions liquid crystalline polyester resin as ******* resin, since it produces shaping orientation peculiar to a liquid crystal, curvature is large as an electric circuit component, and it is weak, or has problems, like a price is high.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Since crystalline thermoplastics is excellent in melting mobility, it is suitable for making minute mold goods. For this reason, it is considered a material suitable for manufacture of the minute pattern needed for an electric circuit board. However, plating adhesion treatment is difficult and has not come to be put in practical use. This invention aims at offer of the electric circuit board which has the rigidity, the heat resistance, the solder-proof nature, and the coefficient of thermal expansion which are required of an electric circuit board, and was excellent in the plating adhesive strength of a circuit corresponding part. [0004]

****** resin is a mixture of polyphenylene sulfide resin and polyamide resin. Inorganic fibers.

An inorganic filler which carried out palladium chloride treatment.

setting this invention to a manufacturing method of the above-mentioned electric circuit board furthermore -********* resin -- a mixture of polyphenylene sulfide resin and polyester resin -- the above-mentioned
manufacturing method which is a constituent which consists of an inorganic filler which carried out palladium
chloride treatment to inorganic fibers is provided.
[0005]

[0006] The substrate of this invention is manufactured by the two-color-molding method which carries out injection molding in one using a ******* resin material and a difficulty plating nature resin material. It is as follows when shown concretely.

- (1) One mold (b) which consists of ********* resin materials corresponding to a circuit set portion and which was defined beforehand is made, As it sets in the cavity of the metallic mold which has the cavity which formed the substrate whole figure for this, restoration shaping of the space part is subsequently carried out with a difficulty plating nature resin material and the pattern of an electric circuit is formed on a substrate face, it is the method of carrying out injection molding, combining a circuit formation part and a non-circuit part in one. When carrying out injection molding of mold (**) of a non-circuit part and there is a possibility that the flow of a difficulty plating nature resin material may be checked, it is preferred to form the hole 4 in mold (b). Although only the fine portion equivalent to a circuit part may be fabricated, the portion 5 which forms the circuit out of which it comes to a substrate face among mold (b)s is made fine, and it may be made to connect the circuit formation part 5 by the connecting part 6 inside a substrate, as shown in drawing 2.
- (2) It is the method of forming a non-circuit part with a difficulty plating nature resin material, and subsequently, carrying out injection molding of this contrary to (1), so that a space part may be filled up with a ********
 resin material in the inside of another metallic mold for circuit part formation.

[0007] Since only a circuit formation part will be plated when plating processing of the surface is carried out, the substrate fabricated with the described method can form a desired circuit on a substrate. In this invention, since adhesion of plating is strengthened, an etching process can also be performed to the circuit part which should plate in a suitable stage. An etching process may be performed in the mold-goods independent stage of the portion equivalent to the circuit formed by ********** resin, or the stage of the mold goods which unified the circuit corresponding part and the non-circuit corresponding part. When using the butadiene series high molecular compound which carried out palladium chloride treatment as a medicine used for an etching process, potassium dichromate or the sulfuric acid solution of a chromic anhydride is mentioned. In using the inorganic filler which carried out palladium chloride treatment, it uses a suitable medicine, choosing according to the kind of filler. For example, the following medicine is mentioned.

- ** Potassium dichromate or sulfuric acid solution of inorganic chromic acid.
- ** The solution of a stannic chloride and chloride, a hydrochloric acid aqueous solution, etc.
- ** Solution containing alpha-halogenated-aliphatics carboxylic acid (the 1st ingredient) which is 2-5 carbon atom, and mineral acid (the 2nd ingredient). The 1st ingredient is carboxylic acid shown by the following formula (1) and (2).

$$C_nH_{2n+1}CH_{2-m}X_mCOOH$$
 (1)
 CX_3COOH (2)

[X show F, Cl, or Br among a top type, m shows the integer of 1-2 and n shows the integer of 0-3.] It is as follows when the compound expressed by the upper type (1) and (2) is illustrated concretely. Monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monochloro propionic acid, dichlorobutanoic acid a monochloro valeric acid, dichlorovaleric acids and these fluoride, or a bromination object. Chloride or sulfuric acid is illustrated as mineral acid of the 2nd ingredient. Two or more sorts which also spread a kind as the 1st ingredient or the 2nd ingredient can also be mixed and used.

** Solution which uses hydroxide of an alkaline metal, or hydroxide of alkaline-earth metals as the main ingredients. As an alkaline metal, strontium, barium, etc. are illustrated as lithium, sodium, potassium, and

alkaline-earth metals.

[0008]When not adding the inorganic filler which carried out palladium chloride treatment generally, the constituent of PPS resin and polyamide resin or the resin composition of PPS resin and polyester resin is difficulty plating nature, and can be used as a raw material of mold (**) of this invention in this case. In order to make these resin compositions into ******* and to use it as a raw material of mold (b) of this invention, it is required to carry out the next processing. That is, combination mixing of the inorganic filler which carried out palladium chloride treatment to these resin compositions with inorganic fibers is carried out. Mechanical properties, such as tensile strength and flexural strength, and heat resistance are excellent, and the constituent produced by performing it above is excellent in the adhesive property with plating. That is, the shortage of smoothness of plating which is a fault peculiar to PPS resin is substantially improved by combination mixing of an inorganic filler which carried out palladium chloride treatment, and an adhesive property with plating also improves substantially. By using the constituent of the same presentation for these resin compositions as difficulty plating nature resin mostly except for the point which has not blended the inorganic filler which carried out palladium chloride treatment to the constituent which carried out combination mixing of the inorganic fibers, i.e., a ******** resin composition, It can paste up as better as difficulty plating nature resin, and ******** resin can prevent generating of the fault of a gap of both by a temperature change, a gap, etc. [0009]A commercial product can be used for the PPS resin used by this invention irrespective of a bridge construction type and line type any. The polyamide resin in which the polyamide resin used by this invention is obtained from commercial nylon 6, Nylon 66, xylylene diamine, and straight chain aliphatic dibasic acid, The

construction type and line type any. The polyamide resin in which the polyamide resin used by this invention is obtained from commercial nylon 6, Nylon 66, xylylene diamine, and straight chain aliphatic dibasic acid, The simple substances of the polyamide resin obtained from an aliphatic diamine compound and xylylene dicarboxylic acid, such as hexamethylenediamine, or these mixtures can be used. The rates of PPS resin and polyamide resin in the resin composition of PPS resin and polyamide resin are 10 to 90 % of the weight of PPS resin, and 90 to 10 % of the weight of polyamide resin.

[0010]The polyester resin used by this invention means the thermoplastics marketed. As a model unit, there are polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, etc., and both these simple substances or these mixtures can be used. The rates in the resin composition of PPS resin and polyester resin are 10 to 90 % of the weight of PPS resin, and 90 to 10 % of the weight of polyester resin.

[0011]As inorganic fibers used by this invention, if the intensity of resin and rigidity can be raised, there will be no restriction in particular. For example, the glass fiber currently used widely may be sufficient. The loadings of inorganic fibers are ten to 60 weight section preferably five to 80 weight section to resin composition 100 weight section. At less than the above-mentioned minimum, there are few reinforcing effects and it is difficult to obtain the mechanical strength to expect and rigidity. If the above-mentioned maximum is exceeded, molding workability will get worse, the surface appearance of a plating layer will be spoiled, and the adhesion strength of a plating layer also falls.

[0012] With the inorganic bulking agent which is used by this invention and which carried out palladium chloride treatment, addition mixing of the palladium chloride is carried out at an inorganic bulking agent. As an inorganic bulking agent, a magnesium silicate, a calcium silicate, aluminum silicate, Silicate compounds, such as kaolin, talc, clay, diatomaceous earth, and wollastonite, Carbonate compounds, such as phosphate compounds, such as magnesium phosphate, calcium phosphate, phosphoric acid barium, zinc phosphate, magnesium pyrophosphate, and calcium pyrophosphate, calcium carbonate, and magnesium carbonate, etc. are illustrated. Although what is generally marketed can be used as an inorganic bulking agent, as for the particle diameter of 20 micrometers or less, a thing with a particle diameter of 5 micrometers or less is used preferably. If particle diameter is larger than the above-mentioned maximum, roughening of a substrate face will become excessive, plating adhesive strength will fall, and the appearance on the surface of plating will be spoiled. Addition mixing of the palladium chloride is preferably carried out in the range of 0.01 to 1.0 weight section 0.001 to 2.0 weight section to inorganic filler 100 weight section. If there are few loadings of a palladium chloride than the above-mentioned minimum, plating adhesive strength will be spoiled. Since an inorganic bulking agent tends to be invaded by the chemicals for etching, it can raise plating adhesion strength further by performing an etching process. The loadings of the inorganic bulking agent which carried out palladium chloride treatment are ten to 90 weight section preferably five to 100 weight section to resin composition 100 weight section. It becomes insufficient roughening of the substrate face according that it is less than the above-mentioned minimum to etching, the adhesion strength of a plating layer becomes low; surface smoothness gets worse, and the appearance of a plating layer is spoiled.

[0013] The crystalline thermoplastic resin composition which has molding shrinkage and a coefficient of thermal expansion similar to a ******** resin composition as a difficulty plating nature resin composition is suitable. For example, use of the mixture of the same PPS resin and polyamide resin as a ****** resin composition or the constituent which consists of the mixture, inorganic fibers, and inorganic bulking agent of PPS resin and

polyester resin is suitable. As a difficulty plating nature resin composition, syndiotactic polystyrene, Inorganic fibers and an inorganic bulking agent are blended with simple substances, such as PPS resin, polyamide resin, polyester resin, and polypropylene resin, a mixture, or these, and it may be made to have molding shrinkage almost similar to a ******** resin composition etc.

[0014]Also in any of a ********* resin composition and a difficulty plating nature resin composition, various additive agents by which normal use is carried out, such as stabilizer and a melting flow improving agent, can be added. For example, they are the resin composition which improved the molding workability by addition of an additive agent, the resin composition which improved fire retardancy, etc. Although mixing of the various abovementioned ingredients can be carried out by various methods, it is the method of carrying out melt kneading, using the usual vent type extruder as a desirable thing.

[0015]

[Effect of the Invention]Without spoiling the heat resistance of PPS resin which it originally has, and the melting mobility which high intensity, polyamide resin, and polyester resin have according to the manufacturing method or this invention, intensity sufficient as a substrate is held and the electric circuit board which has solder heat resistance called for 10 seconds at 250 ** - 280 ** is provided. According to this invention, the manufacturing method of the electric circuit board which improved the plating adhesive property of PPS resin is provided. The coefficient of linear expansion of PPS resin is the closest to metal among plastics, and since heat resistance is excellent, it is hard to produce the metal exfoliation by the metal of a plating portion, and the thermal expansion difference between resin, and has the advantage that the adhesion of a plating portion is highly maintainable. Since the constituent of PPS resin and polyamide resin which are furthermore used for the manufacturing method of this invention, or the constituent of PPS resin and polyester resin has good mobility and it can fabricate it precisely to a narrow line part, it fits offer of the electric circuit board which has a minute pattern. [0016]

[Example] Based on working example, this invention is explained more to details below.

Working example 1 PPS-resin 36 weight section, polyester resin (polybutyrene terephthalate resin) 24 weight section, After mixing with a mixer glass fiber 15 weight section and calcium pyrophosphate 35 weight section which carried out addition mixing of 0.05 % of the weight of the palladium chlorides, using the monopodium screw die pressing appearance machine, melt kneading was carried out by 260-290 ** of cylinder temperatures, and it extruded to strand shape. Subsequently, the constituent which cuts to the pellet type after rinsing cooling, dries and consists of PPS resin and polyester resin was obtained. Shaping creation of the specimen was carried out using this pellet. About this specimen, plating nature when physical-properties examination and metal plating were performed was investigated, the law after metal plating performs the next etching process — in accordance with the method, it obtained by performing copper chemical plating.

[0017]

Etching process ** degreasing ENIREKKUSU PC-1:15 g/l. 50 ** 5 minute ENIREKKUSU PC-2:10 ml/l** etching KOH solution : 40 to 60 % of the weight 70-80 ** 20-40 minute ** neutralization HCl solution : 5 % of the weight Room temperature 2 minutes Note : "ENIREKKUSU PC-1." "ENIREKKUSU PC-2" is a product made from Ebara YUJI Light. [0018]

(1) Physical-properties examination Tensile strength (ASTMD639). 1,100 - 1,300kgf/cm² flexural strength. (ASTMD790) The rate of 1.400 - 1.800kgf/cm² bending flexibility (ASTMD790) 70,000-100,000kgf/cm² heat deflection temperature (1.80MPa) (ASTMD648) of 230-250 **. coefficient-of-linear-expansion (ASTMD696) 1.5-2.5x10⁻⁵/** molding shrinkage (ASTMD150) -- a 0.2-0.8% dielectric constant (1 MHz) (ASTMD150) -- 3.6 -dielectric loss (1 MHz) (ASTMD150). 0.01 (2) plating performance Adhesion strength 1.0 kg/cm plating side appearance Good With no solder-proof examination blistering (for 250 ** and 10 seconds)[0019] working example 2 PPS-resin 36 weight section and polyamide resin (polymetaxylylene diamide.) 24 weight sections called following Nylon MXD 6, glass fiber 15 weight section, After mixing with a mixer wollastonite 20 weight section which carried out addition mixing of 0.06 % of the weight of the palladium chlorides with a mean particle diameter of 3.5 micrometers, using the monopodium screw die pressing appearance machine, melt kneading was carried out by 260-290 ** of cylinder temperatures, and it extruded to strand shape. Subsequently, it cut and dried to the pellet type after rinsing cooling, and the constituent of PPS resin and polyamide resin was obtained. Shaping creation of the specimen was carried out using this pellet. About this specimen, plating nature when physicalproperties examination and metal plating were performed was investigated, the law after metal plating performs the next etching process -- in accordance with the method, it obtained by performing copper chemical plating. [0020]

Etching process ** degreasing ENIREKKUSU PC-1:15 g/l 50 **, 5 minutes ENIREKKUSU PC-2:10 ml/l** etching Dichloroacetic acid: 60 g/l 30-40 ** 36 % of the weight HCl:87.5 g/l 1 - 5 minutes After-etching rinsing

- ** neutralization NaOH : 20 g/l Room temperature H_2O_2 : 10 ml/l 3 to 5 minutes[0021]
- (1) Physical-properties examination Tensile strength (ASTMD639). 1,200 1,500kgf/cm² flexural strength. (ASTMD790) The rate of 1,500 2,000kgf/cm² bending flexibility (ASTMD790) 70,000-110,000kgf/cm² heat deflection temperature (1.80MPa) (ASTMD648) of 230-250 **. coefficient-of-linear-expansion (ASTMD696) 1.5-2.5x10⁻⁵/** molding shrinkage (ASTMD150) a 0.3-0.9% dielectric constant (1 MHz) (ASTMD150) 3.7 dielectric loss (1 MHz) (ASTMD150). 0.01 (2) plating performance adhesion strength 1.0 kg/cm plating side appearance Good Solder-proof examination With no blistering (for 250 ** and 10 seconds)[0022]After mixing working example 3P PS resin 36 weight section, polyester resin (polybutyrene terephthalate resin) 24 weight section, and glass fiber 20 weight section with a mixer, using the monopodium screw die pressing appearance machine, melt kneading was carried out by 260-290 ** of cylinder temperatures, and it extruded to strand shape Subsequently, it cut and dried to the pellet type after rinsing cooling, and the constituent of PPS resin and polyester resin was obtained. Shaping creation of the specimen was carried out using this pellet. The physical-properties examination was done about this specimen. [0023]
- (1) Physical-properties examination Tensile strength (ASTMD639). 1,100 1,300kgf/cm² flexural strength. (ASTMD790) The rate of 1,400 1,800kgf/cm² bending flexibility (ASTMD790) 70,000-100,000kgf/cm² heat deflection temperature (1.80MPa) (ASTMD648) of 230-250 **. coefficient-of-linear-expansion (ASTMD696) 1.5-2.5x10⁻⁵/** specific gravity (ASTMD792) -- dielectric constant (1 MHz) (ASTMD150) 3.6 0.2 to 0.8% of 1.25 molding shrinkage (ASTMD150). dielectric loss (1 MHz) (ASTMD150) -- 0.01[0024]An electric circuit board is created using the constituent of PPS resin and polyester resin which were obtained in working example 4 working example 1 and working example 3. The constituent of working example 3 was used as difficulty plating nature resin, the constituent of working example 1 was used as ************************* resin, and the substrate for electric circuits shown in drawing 1 and drawing 2 was manufactured by two-color injection molding. Copper chemical plating was performed to this by the same method as working example 1, and the electric circuit board which has a circuit pattern was obtained. About this electric circuit board, the repetition thermal test for 150 **x 10 minutes, and -20 **x 10 minutes was carried out. The exfoliation open circuit in a plating part was not accepted.

[0025]In comparative example 1 working example 1, polyamide 66 resin 60 weight section was used instead of PPS resin 36 weight section and polyester weight section 24 weight section, and also it was operated like working example 1, and the constituent of polyamide 66 resin was obtained. Shaping creation of the obtained piece of a pellet blank test was carried out, it was operated like working example 1, and a physical-properties examination and the plating sex test were done.

(1) Physical-properties examination Tensile strength (ASTMD639). 1,400 – 1,700kgf/cm² flexural strength. (ASTMD790) The rate of 1,900 – 2,300kgf/cm² bending flexibility (ASTMD790) 60,000–90,000kgf/cm² heat deflection temperature (1.80MPa) (ASTMD648) of 240 ** – 250 **. coefficient-of-linear-expansion (ASTMD696) 2.3–2.5x10⁻⁵/** specific gravity (ASTMD792) — dielectric constant (1 MHz) (ASTMD150) 3.3 0.2 to 1.0% of 1.3 molding shrinkage (ASTMD150). Dielectric loss (1 MHz) (ASTMD150) 0.015 (2) plating performance Adhesion strength 1.0 kg/cm plating side appearance Good Solder-proof examination Blistering generating (for 250 ** and 10 seconds)

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a top view of an electric circuit board.

Drawing 2]It is an A-A' line sectional view of drawing 1.

[Description of Notations]

- 1 Electric circuit board
- 2 Circuit part
- 3 A non-circuit part
- 4 Hole
- 5 The circuit formation part which comes out to a substrate face
- 6 Connecting part

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-308567

(43)公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号		FΙ					
H 0 5 K 1/03	6 1 0		H05K	1/03		610	Q	
						610	-	
B 2 9 C 45/14			B 2 9 C	45/14				
C08L 77/00			C08L	77/00				
H 0 5 K 3/00			H05K	3/00			w	
		審查請求	未請求 請求	項の数 6	FD	(全 7	頁)	最終頁に続く
(21)出顧番号	特顧平9-175352		(71)出顧人	000004	466			
				三菱瓦	斯化学	株式会社		
(22)出顧日	平成9年(1997)5月8日		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号					
		(71) 出願人 000236067						
				菱電化	成株式	会社		
			兵庫県三田市三輪2丁目6番1号					
			(72)発明者	園田	信治			
	•			東京都	千代田	区丸の内	2丁目	5番2号 三
				菱瓦斯化学株式会社内				
			(72)発明者	質 関 高	関 高宏			
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三					
				菱瓦斯	化学株	式会社内		
			(74)代理人	、 弁理士	小林	正明		
					最終頁に続く			

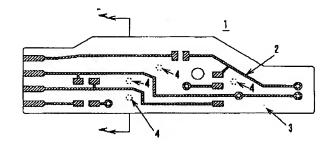
(54) 【発明の名称】 電気回路基板の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電気回路基板に要求される剛性、耐熱性、耐ハンダ性、熱膨張率を有し、かつ回路相当部分のめっき接着力に優れた電気回路基板を提供する。

【解決手段】(イ)易めっき性樹脂で形成された一つの 予め定められた型と、(ロ)難めっき性樹脂で形成され た一つの予め定められた型とからなる成形体であって、

(イ) および(ロ) が成形体の表面上において電気回路 のパターンを形成するように組み合わされて一体的に射 出成形され、その後成形体表面の電気回路のパターンに 相当する部分に無電解めっきを施して製造する電気回路 基板の製造法において、易めっき性樹脂が、ボリフェニ レンサルファイド樹脂とポリアミド樹脂との混合物と、 無機質繊維類と、塩化バラジウム処理した無機充填材と からなる組成物である製造法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)易めっき性樹脂で形成された一つの予め定められた型と、(ロ)難めっき性樹脂で形成された一つの予め定められた型とからなる成形体であって、上記(イ)および(ロ)が成形体の表面上において電気回路のパターンを形成するように組み合わされて一体的に射出成形され、その後成形体表面の電気回路のパターンに相当する部分に無電解めっきを施して製造する電気回路基板の製造法において、

易めっき性樹脂が、ポリフェニレンサルファイド樹脂と ポリアミド樹脂との混合物と、無機質繊維類と、塩化パ ラジウム処理した無機充填材とからなる組成物である上 記製造法。

【請求項2】 難めっき性樹脂が、ポリフェニレンサルファイド樹脂とポリアミド樹脂との混合物と、無機質繊維類とからなる組成物である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 請求項1記載の電気回路基板の製造法に おいて、

易めっき性樹脂が、ポリフェニレンサルファイド樹脂とポリエステル樹脂との混合物と、無機質繊維類と、塩化パラジウム処理した無機充填材とからなる組成物である上記製造法。

【請求項4】 難めっき性樹脂が、ボリフェニレンサルファイド樹脂とポリエステル樹脂との混合物と、無機質繊維類とからなる組成物である請求項3記載の製造法。

【請求項5】 難めっき性樹脂が、易めっき性樹脂と類似の成形収縮率および熱膨張率を有する結晶性熱可塑性 樹脂組成物である請求項1または3記載の製造法。

【請求項6】 成形体表面の電気回路のパターンに相当する部分が、エッテング処理されたものである請求項1 または3記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、成形体表面に直接 導電回路をパターン化する電気回路基板の製造法に関す る。さらに詳しくは、成形体表面の回路細線部を精密に 成形でき、かつ成形体表面の回路相当部分におけるめっ き接着性に優れた電気回路基板の製造法に関する。 【0002】

【従来の技術】電気回路基板の回路には、精密なパター 40 ンを形成でき、かつ滑らかな表面を持つことが要求される。すなわち、回路部のめっきには、滑らかな仕上がりと強いめっき密着強度を有することが必要である。従来、酸、アルカリ溶剤に侵されにくい結晶性熱可塑性樹脂は、めっき接着促進処理が困難なため、めっきする回路部への使用は困難とされてきた。例えば、特開昭63-50482号公報は、結晶性熱可塑性樹脂は接着促進処理をしても実質上影響を受けず、疎水性のままかつ接着めっきに耐性のまま残り、回路部分に相当する材料としては不適当である。しかし無定形熱可塑性樹脂は接着50

促進処理により親水性となり、かつ無電解めっきとの親 和性に富むようになるので回路部分に相当する材料とし て適していると記載している。このため、仮に結晶性熱 可塑性樹脂に無電解めっきを施しても、接着力および表 面平滑性が不足する、コストが高い等の問題点を有して いる。また、PPS(ボリフェニレンサルファイド) は、比較的材料価格が安く、耐熱性、寸法安定性等に優 れているため回路部分に相当する材料として有用と考え られるが、めっき接着処理が難しいので実用化されるに 至っていない。例えば、特開平1-136394号公報 は、易めっき性熱可塑性樹脂材料の一つとしてPPSを 挙げているが、めっき接着処理が難しいため、具体的な 説明は何らなされていない。特開平1-184983号 公報は、易めっき性樹脂として液晶性ポリエステル樹脂 を挙げているが、液晶特有の成形配向を生ずるため、電 気回路部品として反りが大きい、脆い、あるいは価格が

[0003]

髙い等の問題点を有している。

【発明が解決しようとする課題】結晶性熱可塑性樹脂は、溶融流動性に優れているため、精細な成形品を作るのに適している。このため、電気回路基板に必要とされる精細なパターンの製造に適した材料と考えられる。しかし、めっき接着処理が難しく、実用化されるに至っていない。本発明は、電気回路基板に要求される剛性、耐熱性、耐ハンダ性、熱膨張率を有し、かつ回路相当部分のめっき接着力に優れた電気回路基板の提供を目的とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的 30 を達成すべく鋭意研究に努めた結果、シンジオタクチッ クポリスチレン組成物が上記目的を達成しうることを見 いだし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、 易めっき性樹脂で形成された一つの予め定められた型 (イ)と、難めっき性樹脂で形成された一つの予め定め られた型(ロ)とからなる成形体であって、上記(イ) および(ロ)が成形体の表面上において電気回路のパタ ーンを形成するように組み合わされて一体的に射出成形 され、その後成型体表面の電気回路のバターンに相当す る部分に無電解めっきを施して製造する電気回路基板の 製造法において、易めっき性樹脂が、ポリフェニレンサ ルファイド樹脂とポリアミド樹脂との混合物と、無機質 繊維類と、塩化パラジウム処理した無機充填材とからな る組成物である上記製造法を提供する。さらに本発明 は、上記電気回路基板の製造法において、易めっき性樹 脂が、ポリフェニレンサルファイド樹脂とポリエステル 樹脂との混合物とと、無機質繊維類と、塩化パラジウム 処理した無機充填材とからなる組成物である上記製造法 を提供する。

[0005]

0 【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づいて本発明

の基板を説明する。図1は本発明の電気回路基板の平面 図を、図2は図1のA-A、線断面図を示す。図1にお いて、電気回路基板1の回路部2は易めっき性樹脂材料 で構成された一つの予め定められた型(イ)の表面露出 部分である。残りの非回路部3は難めっき性樹脂材料で 構成された一つの予め定められた型(ロ)の表面露出部 分である。回路部2には、めっきにより電気回路が形成

【0006】本発明の基板は、易めっき性樹脂材料と難 めっき性樹脂材料とを用いて一体的に射出成形する二色 10 成形法により製造される。具体的に示すと次の通りであ る。

(1) 回路設定部分に対応する易めっき性樹脂材料か らなる一つの予め定められた型(イ)を作り、これを基 板全形を形成したキャビティを有する金型のキャビティ 内にセットし、ついで空間部を難めっき性樹脂材料で充 填成形して、基板装面上において、電気回路のパターン を形成するように、回路形成部分と非回路部とを一体的 に組合わせて射出成形する方法である。非回路部の型

(ロ)を射出成形する際に難めっき性樹脂材料の流れが 阻害されるおそれのある場合には、型(イ)に孔4を設 けておくのが好ましい。また、回路部分に相当する細か い部分のみを成形してもよいが、図2に示すように、型 (イ)のうち基板表面に出る回路を形成する部分5を細 かくし、基板内部では連結部6により回路形成部分5を 連結するようにしておいてもよい。

(1)と逆に、非回路部を難めっき性樹脂材料 で形成し、ついでとれを回路部分形成用の別の金型内に おき、易めっき性樹脂材料で空間部を補填するように射 出成形する方法である。

【0007】上記万法により成形した基板は、その表面 をめっき処理すると回路形成部のみがめっきされること となるので、基板上に所望の回路を形成することができ る。本発明において、めっきの密着性を強固にするた め、適当な段階でめっきをすべき回路部分に対し、エッ チング処理を施すこともできる。エッチング処理は、易 めっき性樹脂で形成された回路に相当する部分の成形品 単独の段階でも、または回路相当部分と非回路相当部分 とを一体化した成形品の段階で行ってもよい。エッチン グ処理に使用される薬品としては塩化パラジウム処理し たブタジエン系高分子化合物を使用する場合には、重ク ロム酸カリウムまたは無水クロム酸の硫酸水溶液等が挙 げられる。塩化パラジウム処理した無機充填材を使用す る場合には、充填材の種類により適切な薬品を選択して 使用する。例えば次の薬品が挙げられる。

● 重クロム酸カリウムまたは無機クロム酸の硫酸水溶 液等。

- ② 塩化第二錫と塩酸の水溶液、塩酸水溶液等。
- ③ 炭素原子数2から5であるα-ハロゲン化脂肪族カ ルボン酸(第1成分)と鉱酸(第2成分)を含む水溶

液。第1成分は次の式(1)および(2)で示されるカ ルボン酸である。

 $C_n H_{2n+1} C H_{2-n} X_n COOH$ (1)CX, COOH

(2)

[上式中、XはF, ClまたはBrを示し、mは1~2 の整数、n は0~3の整数を示す]

上式(1)および(2)により表される化合物を具体的 に例示すると次の通りである。モノクロロ酢酸、ジクロ 口酢酸、トリクロロ酢酸、モノクロロプロピオン酸、ジ クロロ酪酸、モノクロロ吉草酸、ジクロロ吉草酸および これらのフッ素または臭素置換体。第2成分の鉱酸とし ては、塩酸または硫酸が例示される。第1成分または第 2成分として一種もしく二種以上を混合して使用すると ともできる。

② アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の 水酸化物を主成分とする水溶液。アルカリ金属として は、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルカリ土類金 属としてはストロンチウム、バリウム等が例示される。 【0008】PPS樹脂とポリアミド樹脂との組成物、 またはPPS樹脂とポリエステル樹脂との樹脂組成物 は、一般に塩化パラジウム処理した無機充填材を加えな い場合には、難めっき性であり、この場合本発明の型 (ロ)の素材として使用できる。 これらの樹脂組成物を 易めっき性とし、本発明の型(イ)の素材として使用す るためには、次の処理を実施することが必要である。す なわちこれらの樹脂組成物に、無機質繊維類と、塩化パ ラジウム処理した無機充填材を配合混合する。上記のよ うにして得られた組成物は、引張強度、曲げ強度等の機 械的物性、耐熱性が優れると共に、めっきとの接着性に 30 優れている。すなわち塩化パラジウム処理した無機質充 填剤の配合混合により、PPS樹脂特有の欠点であるめ っきの滑らかさ不足が大幅に改善され、かつめっきとの 接着性も大幅に向上される。これらの樹脂組成物に無機 質繊維類を配合混合した組成物、すなわち易めっき性樹 脂組成物と塩化パラジウム処理した無機充填材を配合し ていない点を除いてほぼ同一組成の組成物を難めっき性 樹脂として使用することにより、易めっき性樹脂は難め っき性樹脂とより良く接着し、かつ温度変化による両者 のずれ、間隙等の不具合の発生を防止することができ る。

【0009】本発明で用いられるPPS樹脂は、架橋タ イプ、線状タイプのいずれにかかわらず、市販の製品を 使用できる。本発明で用いられるポリアミド樹脂は、市 販のナイロン6、ナイロン66、キシリレンジアミンと 直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂、へ キサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン化合物とキシ リレンジカルボン酸とから得られるポリアミド樹脂の単 体、もしくはこれらの混合物を使用できる。PPS樹脂 とポリアミド樹脂との樹脂組成物中におけるPPS樹脂 50 とポリアミド樹脂との割合は、PPS樹脂10~90重

量%、ポリアミド樹脂90~10重量%である。

【0010】本発明で用いられるポリエステル樹脂とは、市販されている熱可塑性樹脂を意味する。代表的製品としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等があり、これらの単体、もしくはこれらの混合物のいずれをも使用できる。PPS樹脂とポリエステル樹脂との樹脂組成物中における割合は、PPS樹脂10~90重量%、ポリエステル樹脂90~10重量%である。

【0011】本発明で用いられる無機質繊維類としては、樹脂の強度、剛性を向上させることができるものであれば、特に制限はない。例えば、広く使用されているガラス繊維でもよい。無機質繊維類の配合量は、樹脂組成物100重量部に対し5~80重量部、好ましくは10~60重量部である。上記の下限未満では補強効果が少なく、期待する機械的強度、剛性を得ることが難しい。上記の上限を超えると成形加工性が悪化し、めっき層の表面外観が損なわれると共に、めっき層の密着強度も低下する。

【0012】本発明で用いられる塩化パラジウム処理し た無機充填剤とは、無機充填剤に塩化バラジウムを添加 混合したものである。無機充填剤としては、ケイ酸マグ ネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カ オリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイト等 のケイ酸塩化合物、リン酸マグネシウム、リン酸カルシ ウム、リン酸バリウム、リン酸亜鉛、ピロリン酸マグネ シウム、ピロリン酸カルシウム等のリン酸塩化合物、炭 酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩化合物等が 例示される。無機充填剤としては一般に市販されている ものを使用できるが、粒径20μm以下、好ましくは粒 30 径5μm以下のものが好ましく使用される。粒径が上記 上限より大きいと、基板表面の粗化が過大となり、めっ き接着強度が低下し、めっき表面の外観が損なわれる。 塩化バラジウムは、無機充填材100重量部に対し0. 001~2.0重量部、好ましくは0.01~1.0重 量部の範囲で添加混合される。塩化パラジウムの配合量 が上記下限よりも少ないとめっき接着強度が損なわれ る。無機充填剤は、エッチング用化学薬品により侵され 易いため、エッチング処理を行うことにより、めっき密 着強度をさらに向上させることができる。塩化パラジウ ム処理した無機充填剤の配合量は、樹脂組成物100重 量部に対し5~100重量部、好ましくは10~90重 **量部である。上記の下限未満であるとエッチングによる** 基板表面の粗化が不十分となり、めっき層の密着強度が 低くなり、表面平滑性が悪化し、めっき層の外観が損な われる。

【0013】難めっき性樹脂組成物としては、易めっき性樹脂組成物と類似の成形収縮率および熱膨張率を持つ結晶性熱可塑性樹脂組成物が適する。例えば易めっき性樹脂組成物と同じPPS樹脂とポリアミド樹脂との混合 50

6

物、あるいはPPS樹脂とボリエステル樹脂との混合物と無機質繊維類と無機充填剤とからなる組成物の使用が適している。また、難めっき性樹脂組成物として、シンジオタクチックボリスチレン、PPS樹脂、ボリアミド樹脂、ボリエステル樹脂、ボリプロピレン樹脂等の単体、もしくは混合物、あるいはこれらに無機質繊維類、無機充填剤を配合して、易めっき性樹脂組成物とほぼ類似の成形収縮率等を有するようにしたものであってもよい。

10 【0014】易めっき性樹脂組成物、難めっき性樹脂組成物のいずれにおいても、安定剤、溶融流動改良剤等の通常使用される各種添加剤を加えることができる。例えば、添加剤の添加による成形加工性を改良した樹脂組成物、難燃性を改良した樹脂組成物等である。上記した各種成分の混合は、種々の方法により実施しうるが、好ましいものとしては、通常のベント式押出機を用いて溶融混練する方法である。

[0015]

【発明の効果】本発明の製造法によれば、PPS樹脂の 20 本来有する耐熱性と高強度、ポリアミド樹脂、ポリエス テル樹脂の有する溶融流動性を損なうことなく、基板と して十分な強度を保持し、250℃~280℃で10秒 間というハンダ耐熱性を有する電気回路基板が提供され る。本発明によれば、PPS樹脂のめっき接着性を改良 した電気回路基板の製造法が提供される。PPS樹脂 は、線膨張率がプラスチックス中最も金属に近く、かつ 耐熱性が優れているので、めっき部分の金属と樹脂間の 熱膨張差による金属剥離も生じにくく、めっき部分の密 着性を高く維持できるという利点を有する。さらに本発 明の製造法に使用されるPPS樹脂とポリアミド樹脂と の組成物、あるいはPPS樹脂とポリエステル樹脂との 組成物は、流動性が良好で、細線部まで精密に成形でき るので精細なパターンを有する電気回路基板の提供に適 している。

[0016]

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。

実施例1

PPS樹脂36重量部、ボリエステル樹脂(ボリブチレンテレフタレート樹脂)24重量部、ガラス繊維15重量部、塩化バラジウム0.05重量%を添加混合したピロリン酸カルシウム35重量部を混合機で混合した後、単軸スクリュウ型押出機を用い、シリンダー温度260~290℃で溶融混練してストランド状に押し出した。ついで水洗冷却後ペレット状に切断し、乾燥してPPS樹脂とボリエステル樹脂とからなる組成物を得た。このペレットを用いて試験片を成形作成した。この試験片について、物性試験、金属めっきを施したときのめっき性を調べた。金属めっきは次のエッチング処理を施した後、定法に従い銅の化学めっきを行って得た。

7

[0017]

エッチング処理

の 脱脂 エニレックスPC-1:15g/1 50℃ 5分

エニレックスPC-2:10m1/1

② エッチング KOH水溶液 :40~60重量% 70~80℃

20~40分

③ 中和 HC1水溶液 : 5重量% 室温 2分

注: "エニレックスPC-1"、 "エニレックスPC-2" は荏原ユージライ

ト(株)製

[0018]

10

(1) 物性試験

引張強度 (ASTMD639) $1,100 \sim 1,300 \text{kgf/cm}^2$ 曲げ強度 (ASTMD790) $1,400\sim1,800 \text{kgf/cm}^2$ 曲げ弾性率(ASTMD790) $70,000 \sim 100,000 \text{kgf/cm}^2$

熱変形温度(1.80MPa)(ASTMD648) 230~250°C

線膨張係数(ASTMD696) 1.5~2.5×10°, C

成形収縮率(ASTMD150) 0.2~0.8% 誘電率(1MHz)(ASTMD150) 3.6 誘電損失(1MHz)(ASTMD150) 0.01

(2) めっき性能

密着強度 1.0 kg/cmめっき面外観 良好

耐ハンダ試験 フクレなし(250℃、10秒間)

【0019】実施例2

PPS樹脂36重量部、ポリアミド樹脂(ポリメタキシ リレンジアミド、以下ナイロンMXD6という)24重 量部、ガラス繊維15重量部、平均粒径3.5 μmの塩 化パラジウム0.36重量%を添加混合したウォラスト ナイト20重量部を混合機で混合した後、単軸スクリュ ウ型押出機を用い、シリンダー温度260~290℃で 30 【0020】

* 却後ペレット状に切断し、乾燥してPPS樹脂とポリア ミド樹脂の組成物を得た。このベレットを用いて試験片 を成形作成した。この試験片について、物性試験、金属 めっきを施したときのめっき性を調べた。金属めっきは 次のエッチング処理を施した後、定法に従い銅の化学め っきを行って得た。

溶融混練してストランド状に押し出した。ついで水洗冷*

エッチング処理

の 脱脂 エニレックスPC-1:15g/1 50°C, 5分

エニレックスPC-2:10m1/1

② エッチング ジクロロ酢酸: 60g/1 30~40°C

36重量%HC1:87.5g/1 1~5分

エッチング後水洗

33 中和 NaOH : 20g/1室温

> H_2O_2 : 10m1/1 3~5分

> > 40

[0021]

(1) 物性試験

引張強度 (ASTMD639) $1,200 \sim 1,500 \text{kgf/cm}^2$ 曲げ強度 (ASTMD790) $1,500 \sim 2,000 \text{kgf/cm}^2$ 曲げ弾性率(ASTMD790) $70,000 \sim 110,000 \text{kgf/cm}^2$

熱変形温度(1.80MPa)(ASTMD648) 230~250°C

線膨張係数(ASTMD696) 1.5~2.5×10 °/℃

成形収縮率(ASTMD150) 0.3~0.9% 誘電率(1MHz)(ASTMD150) 3.7 誘電損失(1MHz)(ASTMD150) 0.01

(2) めっき性能

密着強度 1.0 kg/cmめっき面外観 良好

耐ハンダ試験 フクレなし(250℃、10秒間)

【0022】実施例3

PPS樹脂36重量部、ポリエステル樹脂(ポリブチレ ンテレフタレート樹脂)24重量部、ガラス繊維20重 量部を混合機で混合した後、単軸スクリュウ型押出機を 用い、シリンダー温度260~290℃で溶融混練して*

(1) 物性試験

引張強度 (ASTMD639) 曲げ強度 (ASTMD790) 曲げ弾性率(ASTMD790)

熱変形温度(1.80MPa)(ASTMD648)

線膨張係数(ASTMD696) 比重(ASTMD792) 成形収縮率(ASTMD150) 誘電率(1MHz)(ASTMD150) 誘電損失(1MHz)(ASTMD150)

【0024】実施例4

実施例1と実施例3で得たPPS樹脂とボリエステル樹 20 おける剥離断線は認められなかった。 脂の組成物を用いて、電気回路基板を作成する。難めっ き性樹脂として実施例3の組成物を、易めっき性樹脂と して実施例1の組成物を使用して、図1および図2に示 す電気回路用の基板を二色射出成形により製造した。と れに実施例1と同様の方法により銅の化学めっきを施 し、電気回路パターンを有する電気回路基板を得た。と の電気回路基板について、150℃×10分と-20℃※

(1) 物性試験

引張強度 (ASTMD639) 曲げ強度 (ASTMD790) 曲け弾性率(ASTMD790)

熱変形温度(1.80MPa)(ASTMD648)

線膨張係数(ASTMD696) 比重(ASTMD792) 成形収縮率(ASTMD150)

誘電率(1MHz)(ASTMD150) 誘電損失(1MHz)(ASTMD150)

(2) めっき性能

密着強度 めっき面外観

耐ハンダ試験

【図面の簡単な説明】

【図1】 電気回路基板の平面図である。

図1のA-A'線断面図である。 【図2】

【符号の説明】

1 電気回路基板

*ストランド状に押し出した。ついで水洗冷却後ペレット 状に切断し、乾燥してPPS樹脂とポリエステル樹脂の 組成物を得た。このペレットを用いて試験片を成形作成 した。との試験片について、物性試験を行った。

[0023]

 $1,100 \sim 1,300 \text{kgf/cm}^2$ $1,400 \sim 1,800 \text{kgf/cm}^2$

 $70,000 \sim 100,000 \text{kgf/cm}^2$

230~250°C

1.5~2.5×10°/°C

 $0.2 \sim 0.8\%$ 3.6 0.01

1.25

※×10分との繰り返し冷熱試験を実施した。めっき部に

【0025】比較例1

実施例1において、PPS樹脂36重量部、ポリエステ ル重量部24重量部の代わりにポリアミド66樹脂60 重量部を用いた他は、実施例1と同様に操作してポリア ミド66樹脂の組成物を得た。得られたペレットから試 験片を成形作成し、実施例1と同様に操作して物性試験 およびめっき性試験を行った。

 $1.400 \sim 1.700 \text{kgf/cm}^2$ $1,900 \sim 2,300 \text{kgf/cm}^2$ $60,000 \sim 90,000 \text{kgf/cm}^2$

240°C~250°C

2.3~2.5×10°°/°C

1.3 0.2~1.0% 3.3 0.015

フクレ発生(250℃、10秒間)

1.0kg/cm

良好

2 回路部

3 非回路部

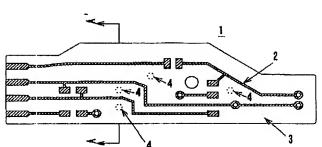
4 7L

5 基板表面に出る回路形成部分

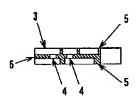
6 連結部

10









フロントページの続き

 (51)Int.Cl.6
 識別記号
 FI

 H 0 5 K
 3/18
 E

 3/38
 3/38
 A

 // C 0 8 L
 81/02
 C 0 8 L
 81/02

(72)発明者 兵ケ谷 輝喜

兵庫県三田市三輪2丁目6番1号 菱電化 成株式会社内